



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-2-5-13>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 539.24, 537.311, 544.032.65

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МЕТАНУ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ ПОСЛЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

С. Л. ПРОКОПЬЕВ, П. И. ГАЙДУК

Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 11.10.2022

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2023
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2023

Аннотация. Исследованы газочувствительные свойства слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$, полученных последовательным магнетронным распылением мишени $\text{Sn} + \text{Ag}$, окислением слоев $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин и модифицированных импульсами лазерного излучения с плотностью энергии $W = 1,5\text{--}3,2\text{ Дж/см}^2$. Методами просвечивающей электронной микроскопии и просвечивающей электронной дифракции установлено, что слои $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ и $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ являются нанокompозитными со средним размером зерен $100\text{--}150\text{ нм}$. В зависимости от режимов их получения слои содержат зерна с фазовым составом: тетрагональная фаза $\beta\text{-Sn}$ с орторомбической фазой Ag_3Sn ($\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$, магнетронное распыление) и тетрагональная фаза SnO_2 (касситерит) с гранцентрированной кубической структурой Ag ($\text{SnO}_2(\text{Ag})$, термическое окисление). Чувствительность S слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ к метану определялась при $T = 200\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха с содержанием метана в диапазоне $C_{\text{CH}_4} = 2000\text{--}20\ 000\text{ ppm}$. Показано, что импульсная лазерная обработка приводит к увеличению чувствительности S слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ к метану до 12% по сравнению с исходными слоями $\text{SnO}_2(\text{Ag})$.

Ключевые слова: нанокompозитные слои $\text{SnO}_2(\text{Ag})$, магнетронное распыление, импульсная лазерная обработка, термическое окисление, газочувствительность, метан.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность. Исследования выполнены в рамках проекта Т22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ ГР 20221052), а также частично в рамках проекта Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

Для цитирования. Прокопьев, С. Л. Чувствительность к метану нанокompозитных слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ после импульсного лазерного облучения / С. Л. Прокопьев, П. И. Гайдук // Доклады БГУИР. 2023. Т. 21, № 2. С. 5–13. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-2-5-13>.

METHANE SENSITIVITY OF PULSED LASER TREATED $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ NANOCOMPOSITE LAYERS

STANISLAU L. PRAKOPYEU, PETER I. GAIDUK

Belarusian State University (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 11.10.2022

Abstract. This paper reports on the gas sensitivity of $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers, consequently formed by magnetron sputtering of $\text{Sn} + \text{Ag}$ target, oxidation of $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ layers at the temperature of $650\text{ }^\circ\text{C}$ within 30 min and modified by laser radiation pulses at energy density of $W = 1.5\text{--}3.2\text{ J/cm}^2$. Using transmission electron microscopy and transmission electron diffraction it was found, that $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ and $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers are nanocomposite with average grain size

of 100–150 nm. $\text{Sn}_{0.65}\text{Ag}_{0.35}$ and $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers contain grains of the following phase composition: a tetragonal β -Sn with an orthorhombic Ag_3Sn ($\text{Sn}_{0.65}\text{Ag}_{0.35}$, magnetron sputtering) and a tetragonal SnO_2 (cassiterite) with a face-centered cubic Ag structure ($\text{SnO}_2(\text{Ag})$, thermal oxidation). The sensitivity of $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers with respect to 2000–20 000 ppm methane in the air was obtained from sensitivity S measurements at $T = 200$ – 360 °C. It is shown that pulsed laser annealing of $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers results in up to 12 % increase of sensitivity of $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers to methane in comparison with the initial $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers.

Keywords: nanocomposite $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers, magnetron sputtering, pulsed laser annealing, thermal oxidation, gas sensitivity, methane.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Gratitude. Studies carried out within the Belarusian republican foundation for basic research project T22-030 (No GR 20221052) and partially within the framework of SARP project “Photonics and electronics for innovation” (project 3.1.2, No GR 20212702).

For citation. Prakopyeu S. L., Gaiduk P. I. (2023) Methane Sensitivity of Pulsed Laser Treated $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ Nanocomposite Layers. *Doklady BGUIR*. 21 (2), 5–13. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-2-5-13> (in Russian).

Введение

Диоксид олова (SnO_2) является полупроводником n -типа проводимости с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ, который нашел широкое применение в оптоэлектронике [1], фотовольтаике [1, 2] и газовой сенсорике [3]. На основе слоев SnO_2 в серийном производстве освоены различные типы газовых сенсоров для детектирования ряда токсичных и взрывоопасных химических веществ (метана CH_4 , монооксида азота NO , ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и др.). В настоящее время с целью увеличения срока службы и чувствительности таких приборов сенсорные структуры формируют в виде слоев нанокompозитного материала, содержащего, наряду с основным материалом SnO_2 , легирующие добавки в виде кластеров и нанокристаллов металлов и их соединений [4]. В частности, введение нанокристаллов благородных металлов (Ag, Pt, Au) позволяет увеличивать газовую чувствительность слоев SnO_2 , а также использовать плазмонные эффекты, в том числе для снижения рабочей температуры газоанализа [5–7]. Последнее обстоятельство является важным при детектировании взрывоопасных газов.

С учетом взаимосвязи структурных и электрофизических свойств сенсорных слоев, для улучшения их структурной однородности и свойств, связанных с переносом носителей заряда, необходимо уменьшать влияние межзеренных границ, играющих роль рекомбинационных ловушек для носителей заряда [8]. В частности, уменьшение скорости рекомбинации приводит к увеличению отношения сигнал/шум и улучшению приборных параметров газочувствительных структур. Равновесные методы формирования газочувствительных слоев, включающие магнетронное распыление композитных структур, термические равновесные обработки в различных средах не всегда позволяют получать необходимые структурно-фазовые состояния с низкой плотностью рекомбинационных ловушек. Вместе с тем известно, что неравновесные методы, в частности импульсная лазерная обработка, в ряде случаев позволяют существенно модифицировать структурно-фазовые состояния слоев нанометровой толщины и, соответственно, их электрофизические характеристики [9, 10]. В статье проведены сравнительные исследования чувствительности к метану нанокompозитных слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ после их термического окисления (ТО) и последующей импульсной лазерной обработки (ИЛО) во взаимосвязи со структурными превращениями, протекающими в указанных нанокompозитных слоях.

Методика проведения эксперимента

В качестве подложек для осаждения тонких слоев $\text{Sn}_{0.65}\text{Ag}_{0.35}$ использовались пластинки плавного кварца размерами $12 \times 12 \times 0,5$ мм. Условия осаждения тонких слоев $\text{Sn}_{0.65}\text{Ag}_{0.35}$ методом магнетронного распыления мишени Sn + Ag и режимы последующего ТО приведены в [5]. После ТО часть кварцевых пластинок с тонкими слоями $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ подвергалась ИЛО рубиновым лазером на длине волны $\lambda = 0,69$ мкм и при длительности лазерного импульса $\tau = 80$ нс. Диаметр лазерного пучка при ИЛО составлял $d = 5$ мм. Плотность энергии лазерного излучения при ИЛО варьировалась в диапазоне $W = 1,5$ – $3,2$ Дж/см².

Кристаллическая структура, фазовый состав и морфологические свойства осажденных тонких слоев $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ и $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в режиме светлого поля и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) в планарной геометрии с использованием микроскопа Philips CM20 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы со слоями $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ и $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ утонялись для ПЭМ и ПЭД исследований до толщины, обеспечивающей электронную прозрачность. Для этого использовалось химическое травление в смеси концентрированных фтористоводородной (HF) и азотной (HNO_3) кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:5$).

Исследование чувствительности к метану тонких слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ проводили как непосредственно после ТО, так и после ТО с последующей ИЛО. Для этого кварцевые пластинки с тонкими слоями $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ нарезали на образцы размерами $6 \times 6 \text{ мм}^2$, на которые методом магнетронного распыления наносили Ti контакты в виде встречно направленной гребенчатой структуры, состоящей из пяти полосок размерами $10 \text{ мкм} \times 3 \text{ мм}$ в каждой из двух частей гребенчатой структуры. Затем для проведения измерения чувствительности к метану образцы на 10 мин помещали в измерительную ячейку, представляющую собой кварцевую трубу, в которой создавалась определенная концентрация метана в воздухе C_{CH_4} в диапазоне 2000–20 000 ppm (частей на миллион) и поддерживалась температура $T = 200\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$. Газочувствительность $S = R_a/R_g$ рассчитывали после измерения электрического сопротивления образцов на воздухе (R_a) и в присутствии метана (R_g).

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ- и ПЭД-микрофотографии слоев $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ как непосредственно после их осаждения, так и после ТО и ИЛО. На светлопольной ПЭМ-микрофотографии (рис. 1, *a*) изображен исходный слой $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ после осаждения. Из анализа рис. 1, *a* следует, что исходный слой $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ состоит из плотно упакованных зерен размером 100–150 нм, имеющих более темный контраст. Как видно из картины ПЭД от выделенной области (вставка в рис. 1, *a*), зерна представляют собой смесь тетрагональной $\beta\text{-Sn}$ и орторомбической Ag_3Sn фаз. Форма зерен является полусферической, при этом центральная их область характеризуется наибольшей толщиной (до 40 нм), а периферическая – наименьшей. Анализ микрофотографий ПЭМ в поперечном сечении (здесь не показаны) позволил установить, что средняя толщина исходного слоя $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ составляет около 30 нм. На светлопольной ПЭМ-микрофотографии (рис. 1, *a*) видно, что поперечный размер межзеренных границ значительно меньше размера центральной части зерна и составляет около 2–5 нм. Также в области межзеренных границ присутствуют некоторое количество наноразмерных включений и структурные дефекты.

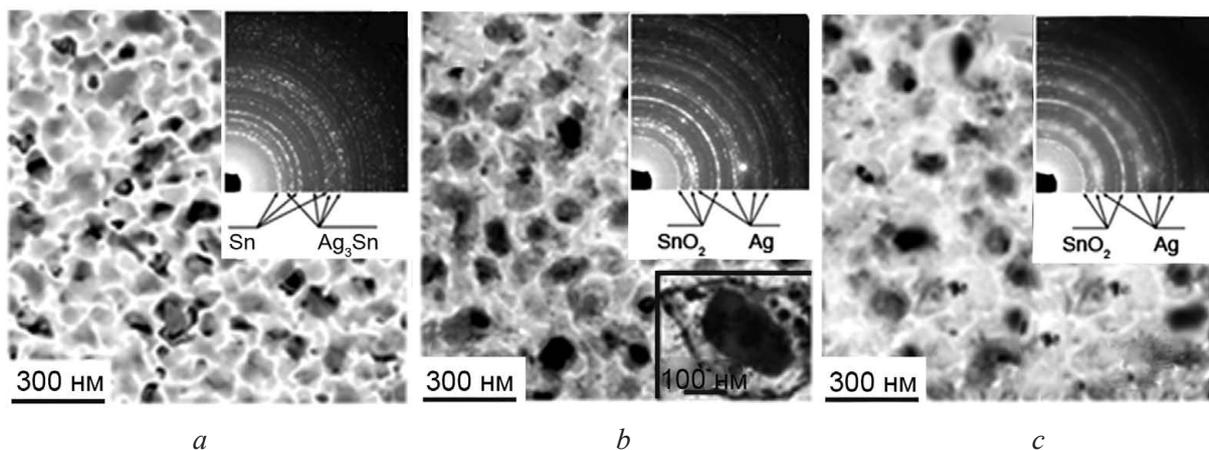


Рис. 1. Светлопольные микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии и соответствующие картины просвечивающей электронной дифракции (верхние вставки) слоев сплавов $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ после: *a* – магнетронного распыления; *b* – термического окисления при $650 \text{ }^\circ\text{C}$; *c* – импульсной лазерной обработки при $2,3 \text{ Дж/см}^2$. На нижней вставке в (*b*) приведено увеличенное изображение одной из больших наночастиц Ag

Fig. 1. Bright-field micrographs of a transmission electron microscopy and diffraction patterns (top inserts) obtained from a $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ alloy layer after: *a* – magnetron sputtering; *b* – thermal oxidation at $650 \text{ }^\circ\text{C}$; *c* – pulsed laser annealing at $2,3 \text{ J/cm}^2$. Bottom insert in (*b*) – magnified image of one of the large Ag nanoparticles

Термическое окисление в атмосфере кислорода при 650 °С в течение 30 мин приводит к окислению Sn и сегрегации Ag с формированием наноразмерных точек и островков (рис. 1, *b*). Окисление Sn подтверждается картиной ПЭД от выделенной области (рис. 1, *b*, вставка), на которой различимы дифракционные кольца, большинство из которых относятся к тетрагональной фазе SnO₂ (касситериту) и к гранецентрированной кубической структуре Ag. Однако на вставке в рис. 1, *b* различимы несколько дополнительных слабых дифракционных максимумов, соответствующих, например, $d_{hkl} \sim 0,36, 0,29, 0,25, 0,156$ нм и т. д. Эти дифракционные максимумы могут быть обусловлены присутствием орторомбической фазы SnO₂ и, вероятно, гексагональной (4Н) фазы Ag. Гексагональная фаза Ag недавно была обнаружена в слоях, сформированных магнетронным распылением наночастиц Ag, образование которых связано с влиянием размеров наночастиц на их стабильность, что наблюдалось в случае наночастиц размером менее 30 нм [11]. В слоях не обнаружено признаков окисления Ag после термической обработки при 400–800 °С, что согласуется с данными по термодинамике и расчетами значений свободной энергии Гиббса в системе Ag/SnO₂ в зависимости от температуры в диапазоне 200–1000 °С [12].

Таким образом, термическое окисление слоев Sn_{0,65}Ag_{0,35} приводит к формированию в них нанокомпозитных включений типа «ядро – оболочка» с ядром Ag/SnO₂ и окружающей его оболочкой SnO₂ [5]. Установлено, что процессы сегрегации в ядре Ag/SnO₂ вследствие эффекта Киркендалла приводят к образованию мелких наноточек и крупных островков Ag. При этом оболочка SnO₂ характерна для двух этих типов включений [5]. Результаты исследований методами электронной микроскопии (рис. 1) хорошо коррелируют с результатами проведенных ранее исследований методом спектроскопии обратного рассеяния ионов [5]. Так, в [5] отмечено, что эффективная толщина осажденных слоев Sn_{0,65}Ag_{0,35} составляет около 31 нм при шероховатости поверхностного слоя примерно 10–15 нм. Кроме того, при термическом окислении при 650 °С в течение 30 мин в атмосфере кислорода происходит перераспределение атомов Sn и Ag по глубине слоя Sn_{0,65}Ag_{0,35}, окисление Sn и увеличение поверхностной шероховатости.

Импульсная лазерная обработка приводит к заметному изменению структуры слоев. На рис. 1, *c* представлены ПЭМ- и ПЭД-микрофотографии слоев SnO₂(Ag) после ИЛО с плотностью энергии $W = 2,3$ Дж/см². На рис. 1, *c* видно, что слои SnO₂(Ag) после ИЛО так же, как и после ТО (рис. 1, *b*), состоят из хорошо различимых зерен, однако их форма становится более сглаженной, а грани приобретают округлую форму. Из сравнения картин ПЭД после ТО (рис. 1, *b*, вставка) и после ИЛО (рис. 1, *c*, вставка) следует, что фазовый состав слоев SnO₂(Ag) после ИЛО сохранился прежним, однако вид колец указывает на уменьшение среднего размера зерен в пленке SnO₂(Ag). Структурные превращения, протекающие в слоях SnO₂(Ag) при ИЛО (рис. 1, *c*), связаны в первую очередь с их последовательным плавлением и кристаллизацией, причем при плавлении происходит более интенсивное перераспределение атомов преимущественно в периферической области зерен SnO₂. Необходимо отметить, что при увеличении плотности энергии ИЛО более 2,5 Дж/см² на ПЭМ-микрофотографиях отмечалось (здесь не приводится) появление сильно деформированных областей с высоким содержанием структурных дефектов, микротрещин и увеличенной шероховатостью. При этом степень деградации слоев SnO₂(Ag) увеличивалась с дальнейшим ростом плотности энергии лазерного излучения.

Установлена хорошая корреляция результатов структурно-фазовых исследований и измерений чувствительности слоев SnO₂(Ag) к газовым средам. Так, на рис. 2 приведены результаты измерения зависимости чувствительности S от температуры испытаний (200–360 °С) слоев SnO₂(Ag) после ТО в атмосфере кислорода в течение 30 мин при температуре 650 °С и ИЛО при плотности энергии $W = 2,2–2,5$ Дж/см² и концентрации метана $C_{CH_4} = 2000$ ppm. На вставке рис. 2 приведена зависимость чувствительности S от плотности энергии W ИЛО при концентрации метана $C_{CH_4} = 2000$ ppm и температуре 240 °С. Для сравнения значком \blacklozenge обозначена чувствительность к метану слоев SnO₂(Ag) без ИЛО (согласно [5]). Характер температурной зависимости чувствительности образцов к CH₄ после ИЛО имеет схожие особенности во всем диапазоне плотностей энергии ИЛО. Чувствительность при плотности энергии ИЛО $W = 2,3$ Дж/см² превышает таковую при $W = 2,2$ Дж/см² до 12 % при температуре 240 °С. Более того, средняя чувствительность во всем диапазоне температур (200–360 °С), используемых для измерения чувствительности слоев SnO₂(Ag) к метану, принимает более высокие значения для образцов после ИЛО при плотности энергии ИЛО $W = 2,3$ Дж/см², чем для образцов после ИЛО при $W = 2,5$ Дж/см².

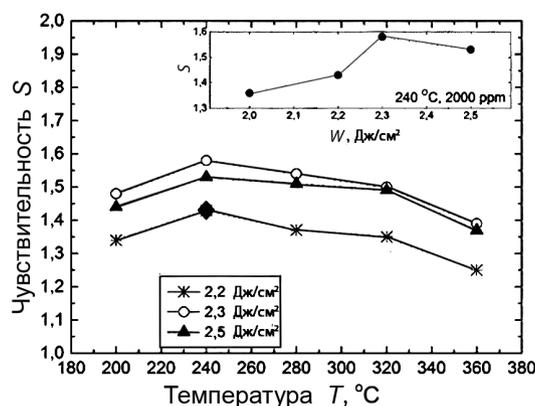


Рис. 2. Зависимость чувствительности S слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ от температуры T при плотности энергии импульсной лазерной обработки W , Дж/см²:
 –*– 2,2; –○– 2,3; –▲– 2,5; ◆ – чувствительность к метану без импульсной лазерной обработки [5];
 во вставке – зависимость S от W при постоянной температуре 240 °C и $C_{\text{CH}_4} = 2000$ ppm
Fig. 2. Dependence of the sensitivity S of $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ layers on temperature T at the energy density of pulsed laser annealing W , J/cm²: –*– 2.2; –○– 2.3; –▲– 2.5; ◆ – sensitivity to methane without pulsed laser processing [5]; the inset shows the dependence of S on W at a constant temperature of 240 °C and of $C_{\text{CH}_4} = 2000$ ppm

На рис. 3 приведены результаты измерений температурной зависимости чувствительности $S(T)$ слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ после ИЛО при плотности энергии ИЛО $W = 2,3$ Дж/см² и концентрации метана C_{CH_4} в диапазоне 2000–20 000 ppm. На вставке изображена зависимость чувствительности S от плотности энергии ИЛО при $C_{\text{CH}_4} = 20\,000$ ppm и температуре 240 °C. На вставке показано, что после ИЛО при $W = 2,3$ Дж/см² и $T = 240$ °C достигается чувствительность $S = 1,7$ для концентрации метана $C_{\text{CH}_4} = 20\,000$ ppm.

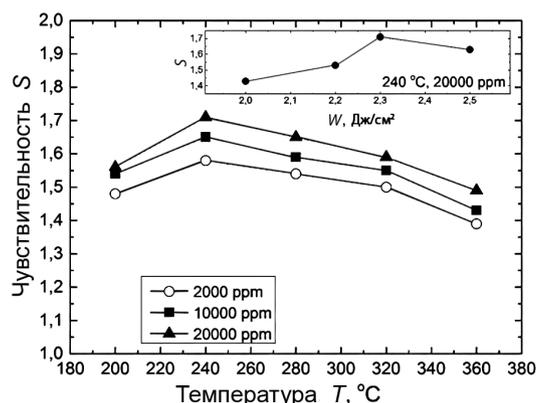


Рис. 3. Зависимость чувствительности S слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ от температуры T при плотности энергии импульсной лазерной обработки $W = 2,3$ Дж/см² для концентрации метана C_{CH_4} , ppm: –○– 2000; –■– 10 000; –▲– 20 000; во вставке – зависимость S от W при 240 °C и $C_{\text{CH}_4} = 20\,000$ ppm
Fig. 3. Sensitivity dependence of S layers of $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ on temperature T at energy density of pulsed laser annealing $W = 2.3$ J/cm² for methane concentration C_{CH_4} , ppm: –○– 2000; –■– 10 000; –▲– 20 000; the inset shows the dependence of S on W at 240 °C and $C_{\text{CH}_4} = 20\,000$ ppm

При интерпретации результатов необходимо принять во внимание, что SnO_2 имеет высокую оптическую прозрачность для лазерного излучения с $\lambda = 0,69$ нм [13] по сравнению с непрозрачными и плазмонно-активными нанокристаллами серебра, вследствие чего на начальной стадии импульсного лазерного облучения нагрев слоя $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ происходит в основном за счет поглощения излучения наночастицами Ag. При этом важно учитывать, что температура плавления Ag (962 °C) существенно ниже, чем у SnO_2 (1630 °C). С учетом неравновесности процесса нагрева наносекундными импульсами, а также низкой теплопроводности на границах зерен SnO_2/Ag с большой долей уверенности можно полагать, что при облучении лазерными импульсами последовательно происходят нагрев нанокристаллов серебра, их плавление, запол-

нение нанопор и межзеренных несплошностей. Эти процессы завершаются рекристаллизацией слоя $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ и соответственно модификацией структуры межзеренных границ. Можно также предположить, что при повышении плотности энергии лазерного излучения общая температура слоя $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ существенно возрастает, что приводит к частичному оплавлению кристаллов SnO_2 , особенно в периферических (более тонких) областях, а также в местах их соприкосновения с расплавленными областями Ag . Таким образом, формирование слоя $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ со структурой, изображенной на рис. 1, с, можно объяснить, с одной стороны, последовательно происходящим плавлением Ag и SnO_2 , а с другой – интенсивным протеканием диффузионных процессов в слоях $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ при передаче тепловой энергии от наночастиц Ag к зернам SnO_2 . В дополнение к этому происходит заполнение жидким Ag несплошностей на межзеренных границах SnO_2 , что приводит к некоторому уменьшению структурных неоднородностей и шероховатости поверхности слоя $\text{SnO}_2(\text{Ag})$.

Сравнение результатов структурных и электрофизических исследований слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ показывает их хорошую корреляцию. Так, структурные несовершенства, несплошности и границы раздела с выраженной шероховатостью в целом являются областями скопления точечных дефектов, дислокаций, дефектов упаковки, атомов примеси, островков загрязнений и др. Очевидно, что эти области содержат оборванные атомные связи различного происхождения в высокой концентрации, которые порождают глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне и играют роль эффективных центров рекомбинации носителей заряда. Следует отметить, что при хемосорбции газов-восстановителей (метан) на сенсорных слоях на основе оксидов металлов (SnO_2) [8, 14, 15] в этих слоях ожидаются генерация свободных электронов и уменьшение электрического сопротивления. Поэтому естественно, что для улучшения газовой чувствительности слоев необходимо уменьшать количество центров рекомбинации в слоях SnO_2 , т. е. улучшать их структурное качество. В этом случае уменьшение скорости рекомбинации носителей заряда должно сопровождаться улучшением чувствительности сенсорных слоев. Хорошо известно (например, результаты исследований и модельные представления [16, 17]), что в поликристаллических слоях центры рекомбинации локализованы преимущественно в области границ зерен. В предельных случаях, когда плотность центров рекомбинации на границах зерен экстремально высока, они приобретают свойства областей пространственного заряда с высоким электрическим сопротивлением, низкой концентрацией и подвижностью носителей заряда. В случае поликристаллических слоев нанометровой толщины это может приводить к особенно драматическому увеличению их электрического сопротивления [18].

Как следует из результатов ПЭМ-исследований (рис. 1, с), модификация структуры межзеренных границ слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ при ИЛО приводит к уменьшению шероховатости поверхности и к сглаживанию границ зерен. Кроме того, заполнение несплошностей расплавом как таковое вызывает пассивацию оборванных атомных связей на межзеренных границах, а, следовательно, уменьшение количества центров рекомбинации носителей заряда. В этом случае происходит уменьшение скорости рекомбинации носителей заряда и, как следствие, увеличение электрической проводимости слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$. Действительно, из рис. 2 следует, что чувствительность S к метану слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ после ИЛО увеличивается на 12 % по сравнению с таковой для слоев $\text{SnO}_2(\text{Ag})$ без ИЛО.

Необходимо, однако, отметить, что наряду с улучшением структуры межзеренных границ за счет их оплавления и заполнения пор, мощные лазерные импульсы наносекундной длительности могут приводить к нежелательным механическим напряжениям и деформациям в слоях $\text{SnO}_2(\text{Ag})$. Это происходит вследствие кратковременности процесса ИЛО и различия в температурных коэффициентах расширения зерен SnO_2 , Ag и материала подложки в твердом и расплавленном состояниях. При малых значениях плотности энергии ИЛО механические напряжения, связанные с плавлением отдельных зерен, компенсируются заполнением пор и межзеренных несплошностей. Однако при больших плотностях энергии напряжения становятся настолько высокими, что их релаксация возможна лишь посредством макроскопических деформаций больших участков или даже всего слоя. Как следует из результатов ПЭМ-исследований, ИЛО с плотностью энергии $W = 2,5 \text{ Дж/см}^2$ и более приводит к деформациям и механическому разрушению локальных областей облучаемого слоя. Таким образом, существование диапазона плотности энергии

ИЛО, в котором имеет место улучшение газовой чувствительности (при W от 2,0 до 2,3 Дж/см²), можно интерпретировать с позиций оптимальности структурно-фазовых изменений. Напротив, ухудшение газовой чувствительности в области $W = 2,5-3,2$ Дж/см² происходит из-за структурной деградации и частичного разрушения слоев SnO₂(Ag) при сверхпороговых интенсивностях лазерного облучения.

Из анализа рис. 3 следует, что чувствительность S возрастает непропорционально увеличению концентрации метана. Этот факт можно объяснить нарушением динамического равновесия между процессами адсорбции и десорбции молекул метана при заданной температуре поверхности слоя SnO₂(Ag). Указанные особенности взаимодействия метана с поверхностью слоя SnO₂(Ag) подтверждаются, например, представлениями о кинетике взаимодействия газов с поверхностью твердых тел в целом [19]. С учетом этого при достаточно низких температурах (рис. 3) и концентрации метана более 10 000 ppm замедляется скорость его десорбции с поверхности слоев SnO₂(Ag). Увеличение концентрации метана до 20 000 ppm приводит к дальнейшему замедлению скорости его десорбции при заданной температуре 240 °С. В результате происходит перенасыщение метаном поверхности исследуемого слоя SnO₂(Ag).

Заключение

1. Исследована чувствительность к метану слоев SnO₂(Ag) после импульсной лазерной обработки. Слои SnO₂(Ag) формировались методом магнетронного распыления мишени Sn + Ag с последующим термическим окислением Sn_{0,65}Ag_{0,35} в атмосфере кислорода в течение 30 мин при $T = 650$ °С. Импульсная лазерная обработка слоев SnO₂(Ag) заключалась в воздействии однократными импульсами с плотностью энергии $W = 1,5-3,2$ Дж/см² на длине волны $\lambda = 0,69$ мкм при длительности лазерных импульсов 80 нс.

2. Подтверждено формирование слоя SnO₂(Ag) вследствие термического окисления Sn в слое Sn_{0,65}Ag_{0,35}, а также сегрегационное перераспределение Ag и Sn в SnO₂(Ag).

3. Чувствительность слоев SnO₂(Ag) к метану исследовалась в диапазоне концентраций метана C_{CH_4} от 2000 до 20 000 ppm. Импульсная лазерная обработка слоев SnO₂(Ag) при плотности энергии $W = 2,3$ Дж/см² приводит к увеличению чувствительности к метану до 12 % по сравнению со слоями SnO₂(Ag) непосредственно после термического окисления.

Список литературы

1. Pan, S. Recent Progress in p-Type Doping and Optical Properties of SnO₂ Nanostructures for Optoelectronic Device Applications / S. Pan, G. Li // *Recent Patents in Nanotechnology*. 2011. No 5. P. 138–161. DOI: 10.2174/187221011795909161.
2. Macroporous SnO₂. Synthesized via a Template-Assisted Reflux Process for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells / K.-N. Li [et al.] // *Appl. Mater. Interfaces*. 2013. No 5. P. 5105–5111. DOI: 10.1021/am4009727.
3. Geckeler, K. E. Functional Nanomaterials / K. E. Geckeler, E. Rosenberg. Valencia: Amer. Sci. Publ., 2005.
4. A Novel Low Temperature Gas Sensor Based on Pt-Decorated Hierarchical 3D SnO₂ Nanocomposites / L. Wang [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. No 232. P. 91–101. DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.135.
5. Gaiduk, P. I. Plasmonic-Based SnO₂ Gas Sensor with In-Void Segregated Silver Nanoparticles / P. I. Gaiduk // *Microel. Eng.* 2014. No 125. P. 68–72. DOI: 10.1016/j.mee.2013.11.005.
6. Lee, K.-S. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition / K.-S. Lee, M. A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110, No 39. P. 19220–19225. DOI: 10.1021/jp062536y.
7. Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors / J. Zhang [et al.] // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, No 5. P. 795–831. DOI: 10.1002/adma.201503825.
8. Dey, A. Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: a Review / A. Dey // *Materials Science and Engineering, B*. 2018. No 229. P. 206–217. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
9. Electrical Properties for Poly-Ge Films Fabricated by Pulsed Laser Annealing / H. Watakabe [et al.] // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 508, No 1–2. P. 315–317. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.393.
10. Pulsed Laser Annealing of Semiconductor Structures for Functional Devices / N. Misra [et al.] // *Phys. Stat. Sol. (c)* 2008. Vol. 5, No 10. P. 3264–3270. DOI: 10.1002/pssc.200779506.

11. Observation of a Hexagonal (4H) Phase in Nanocrystalline Silver / P. Taneja [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2001. No 64. P. 033405. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.033405.
12. Interface Structure of Ag/SnO₂ Nanocomposite Fabricated by Reactive Synthesis / J. Chen [et al.] // *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. No 26. P. 49–55. DOI: 10.1016/S1005-0302(10)60008-4.
13. Bhagavat G. K. Electrical and Photovoltaic Properties of Tin Oxide Silicon Heterojunctions / G. K. Bhagavat, K. B. Sundaram // *Thin Solid Films*. 1979. No 63. P. 197–201. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90126-3.
14. Гаман, В. И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров / В. И. Гаман. Томск: Изд-во НТЛ, 2012.
15. Shimizu, Y. Basic Aspects and Challenges of Semiconductor Gas Sensors / Y. Shimizu, M. Egashira // *MRS Bulletin*. 1999. Vol. 24, No 6. P. 18–24. DOI: 10.1557/S0883769400052465.
16. Kamins, T. I. Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon / T. I. Kamins // *J. of Appl. Phys.* 1971. No 42. P. 4357–4365. DOI: 10.1063/1.1659780.
17. Correlation between the Microscopic and Macroscopic Characteristics of SnO₂ Thin Film Gas Sensors / A. Lopes [et al.] // *International Journal of Inorganic Materials*. 2001. Vol. 3, No 8. P. 1349–1351. DOI: 10.1016/S1466-6049(01)00160-X.
18. Пасынков, В. В. Материалы электронной техники / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. СПб.: Лань, 2001.
19. Иоффе, И. И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Л.: Химия, 1972.

References

1. Pan S., Li G. (2011) Recent Progress in p-Type Doping and Optical Properties of SnO₂ Nanostructures for Optoelectronic Device Applications. *Recent Patents in Nanotechnology*. 5, 138–161. DOI: 10.2174/187221011795909161.
2. Li K.-N., Wang Y.-F., Xu Y.-F., Chen, H.-Y., Su C.-Y., Kuang D.-B. (2013) Macroporous SnO₂. Synthesized via a Template-Assisted Reflux Process for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Appl. Mater. Interfaces*. 5, 5105–5111. DOI: 10.1021/am4009727.
3. Geckeler K. E., Rosenberg E. (2005) *Functional Nanomaterials*. Valencia, Amer. Sci. Publ.
4. Wang L., Wang Y., Yu K., Wang S., Zhang Y., Wei C. (2016) A Novel Low Temperature Gas Sensor Based on Pt-Decorated Hierarchical 3D SnO₂ Nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 232, 91–101. DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.135.
5. Gaiduk P. I. (2014) Plasmonic-Based SnO₂ Gas Sensor with In-Void Segregated Silver Nanoparticles. *Microel. Eng.* 125, 68–72. DOI: 10.1016/j.mee.2013.11.005.
6. Lee K.-S., El-Sayed M. A. (2006) Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem. B*. 110 (39), 19220–19225. DOI: 10.1021/jp062536y.
7. Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. (2016) Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors. *Adv. Mater.* 28 (5), 795–831. DOI: 10.1002/adma.201503825.
8. Dey A. (2018) Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: a Review. *Materials Science and Engineering. B*. 229, 206–217. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
9. Watakabe H., Sameshima T., Kanno H., Miyao M. (2006) Electrical Properties for Poly-Ge Films Fabricated by Pulsed Laser Annealing. *Thin Solid Films*. 508 (1–2), 315–317. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.393.
10. Misra N., Xu L., Rogers M. S., Ko S. H., Grigoropoulos C. P. ((c)2008) Pulsed Laser Annealing of Semiconductor Structures for Functional Devices. *Phys. Stat. Sol.* 5 (10), 3264–3270. DOI: 10.1002/pssc.200779506.
11. Taneja P., Banerjee R., Ayyub P., Dey G. K. (2001) Observation of a Hexagonal (4H) Phase in Nanocrystalline Silver. *Phys. Rev. B*. 64, 033405. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.033405.
12. Chen J., Feng J., Xiao B., Zhang K. H., Du Z. P., Hong Z. J., Zhou R. (2010) Interface Structure of Ag/SnO₂ Nanocomposite Fabricated by Reactive Synthesis. *J. Mater. Sci. Technol.* 26, 49–55. DOI: 10.1016/S1005-0302(10)60008-4.
13. Bhagavat G. K., Sundaram K. B. (1979) Electrical and Photovoltaic Properties of Tin Oxide Silicon Heterojunctions. *Thin Solid Films*. 63, 197–201. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90126-3.
14. Gaman V. I. (2012) *Physics of Semiconductor Gas Sensors*. Tomsk, Publishing House of Scientific and Technical Literature (in Russian).
15. Shimizu Y., Egashira M. (1999) Basic Aspects and Challenges of Semiconductor Gas Sensors. *MRS Bulletin*. 24 (6), 18–24. DOI: 10.1557/S0883769400052465.
16. Kamins T. I. (1971) Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon. *J. of Appl. Phys.* 42, 4357–4365. DOI: 10.1063/1.1659780.

17. Lopes A., Fortunato E., Nunes P., Vilarinho P., Martins R. (2001) Correlation between the Microscopic and Macroscopic Characteristics of SnO₂ Thin Film Gas Sensors. *International Journal of Inorganic Materials*. 3 (8), 1349–1351. DOI: 10.1016/S1466-6049(01)00160-X.
18. Pasyukov V. V., Sorokin V. S. (2001) *Materials of Electronic Engineering*. Saint Petersburg, Publ. (in Russian).
19. Ioffe I. I., Pismen L. M. (1972) *Engineering Chemistry of Heterogeneous Catalysis*. Leningrad, Khimiya Publ. (in Russian).

Вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в написание статьи.

Authors' contribution

The authors contributed equally to the writing of the article.

Сведения об авторах

Прокопьев С. Л., старший преподаватель кафедры физической электроники и нанотехнологий Белорусского государственного университета

Гайдук П. И., д. ф.-м. н., профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий Белорусского государственного университета

Адрес для корреспонденции

220064, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. Курчатова, 5
Белорусский государственный университет
Тел.: +375 29 276-16-90
E-mail: prokopyev@bsu.by
Прокопьев Станислав Леонидович

Information about the authors

Prakopyeu S. L., Senior Lecturer at the Department of Physical Electronics and Nanotechnology of the Belarusian State University

Gaiduk P. I., Dr. of Sci. (Phys. and Math.), Professor at the Department of Physical Electronics and Nanotechnology of the Belarusian State University

Address for correspondence

220064, Republic of Belarus,
Minsk, Kurchatova St., 5
Belarusian State University
Tel.: +375 29 276-16-90
E-mail: prokopyev@bsu.by
Prakopyeu Stanislau Leanidavich